

Д. В. Крышмарь, Д. Л. Ника

ФОНОННАЯ ИНЖЕНЕРИЯ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ АМОРФНЫХ КРЕМНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ

В данной работе проведены теоретические исследования по определению состояния квантов колебательного движения атомов в аморфных кремниевых нанонитах. Наблюдается эффект сильного падения фононных групповых скоростей и решеточной теплопроводности в таких наносоединениях, объясняемый размерным квантованием фононного спектра за счет разупорядочения атомных связей, формирующих квазиодномерные наноструктуры. Проведенные исследования показывают перспективу использования аморфных нанонитей в качестве полупроводниковых термоэлектрических элементов для преобразования тепловой энергии в электрическую.

Ключевые слова: квазиодномерные аморфные наноструктуры, модель *Valence Force Field*, фононный транспорт.

In the article the research has been conducted to determine the quantum states of the vibrational motion of atoms in amorphous silicon nanowires. The effect of a strong drop in phonon group velocities and lattice thermal conductivity is observed in such nanocompounds, explained by size quantization of the phonon spectrum due to a disordering of atomic bonds that form quasi-one-dimensional nanostructures. The conducted investigations show the prospect of amorphous nanowires' using as semiconductor thermoelectric cells to convert thermal energy into electrical energy.

Keywords: *quasi-one-dimensional amorphous nanostructures, Valence Force Field model, phonon transport.*

Среди перспективных направлений исследований в современной физике важную роль играет изучение аморфных наноструктур [1–3]. Эффект падения решеточной теплопроводности в таких соединениях может быть использован в термоэлектрических применениях [4, 5]. На деле как теоретически, так и практически трудно выявить различие между истинно аморфными телами и кристаллическими твердыми телами, если размеры кристаллов очень малы [6]. Даже у аморфных материалов есть некоторый ближний порядок в атомном масштабе длины из-за природы химической связи. Кроме того, в очень маленьких кристаллах большая часть атомов находятся на или вблизи поверхности кристалла; релаксация поверхности и межфазные эффекты искажают атомные местоположения, уменьшая структурную упорядоченность. Для практических применений помимо манипулирования теплопроводностью можно также использовать и то, что аморфная форма имеет более высокую скорость растворения по сравнению с любой другой формой. Однако даже самые передовые методы определения структурных

характеристик, такие как дифракция рентгеновских лучей и просвечивающая электронная микроскопия, испытывают трудности в различении аморфных и кристаллических структур на этих масштабах.

Аморфному состоянию вещества в целом свойственна атомарная структура, имеющая ближний порядок, а характерный для кристаллических структур дальний порядок отсутствует [7–10]. Один из самых доступных материалов — аморфный кремний (a-Si) — является некристаллической аллотропной формой кремния [11]. Он может существовать в тонких пленках при низких температурах на различных подложках, а также, например, в форме нанонитей, предлагая ряд уникальных возможностей для разнообразных применений в электронике и фофонике. Кремний является четырежды скоординированным атомом, который, как правило, тетраэдрически связан с четырьмя соседними атомами кремния. В кристаллическом кремнии (c-Si) эта тетраэдрическая структура продолжается в широком диапазоне, образуя хорошо упорядоченную кристаллическую решетку. В аморфном кремнии этого дальнего порядка нет. Скорее всего, атомы образуют непрерывную случайную сетку. Кроме того, не все атомы в аморфном кремнии четырежды скоординированы. В связи с неупорядоченной природой материала некоторые атомы имеют оборванные связи. Физически эти оборванные связи представляют собой дефекты в непрерывной случайной сетке и могут вызывать аномальные электрический и тепловой режимы.

Метод расчета энергетических спектров в кремниевых аморфных квазиодномерных структурах

В представленной работе проведены теоретические исследования фононного транспорта в аморфных кремниевых нанонитеях. Рассчитаны дисперсионные зависимости (рис. 1) при различных степенях аморфизации таких нанометровых структур с размерами всего в несколько монослоев (ML). Аморфизация кристаллических квазиодномерных соединений достигалась за счет вариации параметров межатомных взаимодействий, входящих в модель Valence Force Field (VFF) колебаний кристаллической решетки [12, 13]. При расчете энергетического спектра аморфных нанонитей были учтены следующие механизмы межатомных взаимодействий: двухчастичные «stretching», трехчастичные «bending», «stretching-stretching», «stretching-bending» и четырехчастичные «bending-bending».

Система уравнений движения для атома i может быть записана в гармоническом приближении как

$$M(i)\omega^2 u_\alpha(\vec{q}, i) = -\sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(i, i) u_\beta(\vec{q}, i) + \sum_{j, \beta} D_{\alpha\beta}(\vec{q}, i, j) u_\beta(\vec{q}, j), \quad (1)$$

где $\alpha, \beta = x, y, z$. В уравнении (1) \vec{q} — волновой вектор, ω^2 и \vec{u} — собственные значения и векторы (фононные частоты в квадрате и смещения атомов размерно-ограниченной разупорядоченной системы, соответственно), $M(i)$ — масса атома i , D — элементы динамической матрицы

$$D_{\alpha\beta}(i,i) \equiv \sum_j \Phi_{\alpha\beta}(i,j); \quad D_{\alpha\beta}(\vec{q},i,j) \equiv \sum_j \Phi_{\alpha\beta}(i,j)e^{i\vec{q}\vec{n}(j,i)}, \quad (2)$$

где $\Phi_{\alpha\beta}(i,j)$ — силовые константы межатомных взаимодействий, $\vec{n}(i,j) = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ — разность радиус-векторов двух атомов i и j .

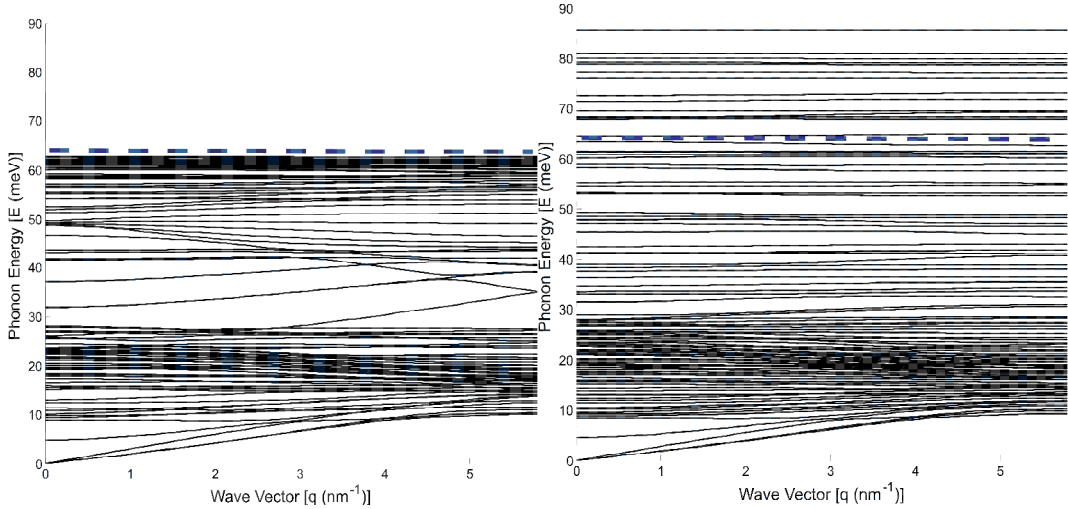


Рис. 1. Фононные энергетические спектры кристаллической кремниевой нанонити 8 ML × 8 ML (график слева) и такой же аморфной нанонити (график справа) с 90 % вариацией случайного распределения сил в кристаллографическом направлении [100] в рамках модели VFF

Из рис. 1 можно, во-первых, отметить, что максимальная энергия оптических фононов увеличивается от примерно 64 мэВ в случае кристаллической нанонити до более чем 85 мэВ для аморфной наноструктуры с 90 % разупорядочиванием независимо друг от друга силовых параметров межатомных взаимодействий. Таким образом, в исследуемых квазиодномерных наноструктурах растет число так называемых тяжелых малоскоростных квантов колебательного движения атомов. Также при более детальном рассмотрении видно, что если в нанонити (рис. 1, график слева) даже фононы с энергиями в районе 53 мэВ обладают весьма заметной групповой скоростью, то для аморфного наноэлемента (рис. 1, график справа) практически бездисперсен весь диапазон спектра от примерно 35 мэВ и выше, что ведет к снижению средних групповых скоростей фононов и соответственно к падению решеточной теплопроводности в аморфных размерно-ограниченных нанометровых структурах.

Фононные свойства аморфных кремниевых нанонитей

Проведенные в работе расчеты показали, что для исследованных наноструктур могут быть записаны следующие формульное (3) и численное (4) представления пределов повторений (*rep* в указанных выражениях) для достоверного определения фононных плотностей состояний (обозначение нижним индексом *DOS*, рис. 2, 3)

и средних групповых скоростей фононов (индекс $\langle v_g \rangle$, рис. 4) аморфных нанонитей при самом высоком исследованном разбросе в значениях силовых параметров меж-атомных взаимодействий ($amorph \rightarrow 90\%$). При других степенях аморфизации с более слабым разупорядочиванием динамической матрицы, очевидно, более чем достаточны указанные повторения в определении исследуемых физических величин:

$$\lim_{amorph \rightarrow 0\%} rep_{DOS}^{for\ all\ nanostructures}(amorph) = \lim_{amorph \rightarrow 0\%} rep_{\langle v_g \rangle}^{for\ all\ nanostructures}(amorph) \equiv 1. \quad (3)$$

$$\lim_{amorph \rightarrow 90\%} rep_{DOS}^{NW\ 8 \times 8\ MLs}(amorph) = \lim_{amorph \rightarrow 90\%} rep_{\langle v_g \rangle}^{NW\ 8 \times 8\ MLs}(amorph) \approx 120. \quad (4)$$

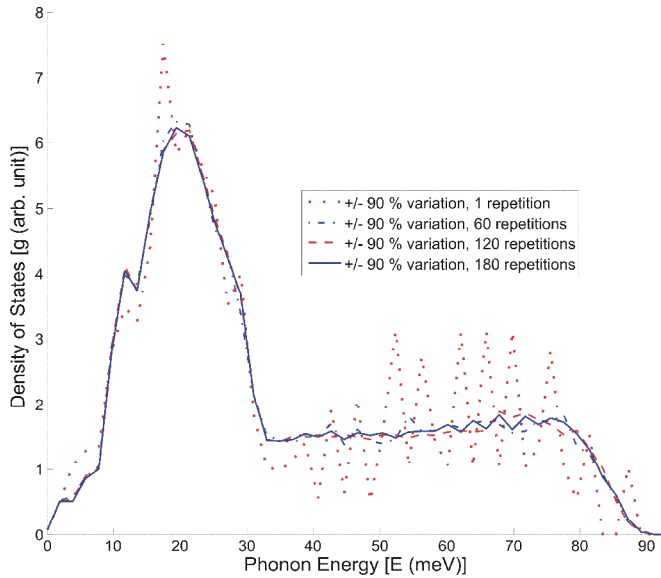


Рис. 2. Сравнение кривых фононных плотностей состояний при случайных выборках из 1, 60, 120 и 180 попыток к аморфизации кремниевой нанонити 8×8 MLs посредством $\pm 90\%$ вариации констант взаимодействий

При расчетах фононных плотностей состояний необходимо для более гладкого и точного хода плотностных зависимостей увеличивать разбиение шкалы фононной энергии и повторные вычисления в случае аморфных нанонитей. Показано (рис. 3), что кривые фононных плотностей существенно меняются в аморфных нанонитях по сравнению с кристаллическими нанонитями и приобретают более плавный ход. Акустический диапазон плотностей слабо меняется при увеличении степени аморфизации, образуя так называемый бозонный пик при сильном разупорядочении динамических матриц [1–3], в то время как оптическая часть зависимости уплощается и уширяется в сторону больших энергий.

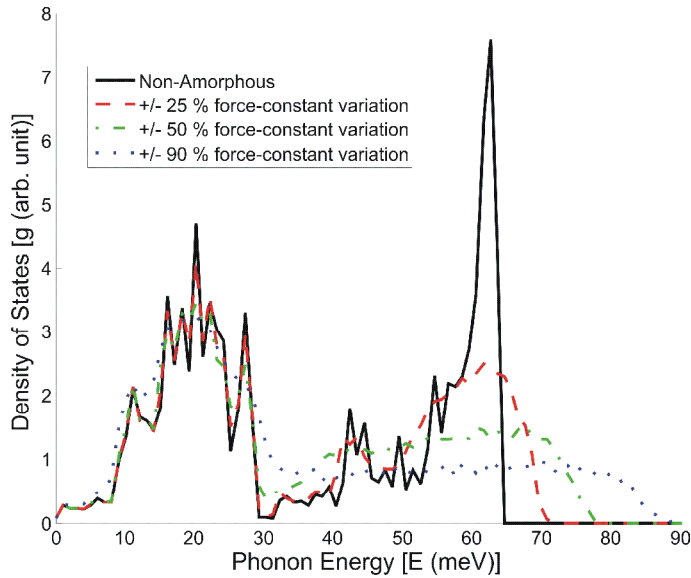


Рис. 3. Плотности фоновых состояний для кремниевых аморфных нанонитей с различными степенями разупорядочения в распределении силовых констант

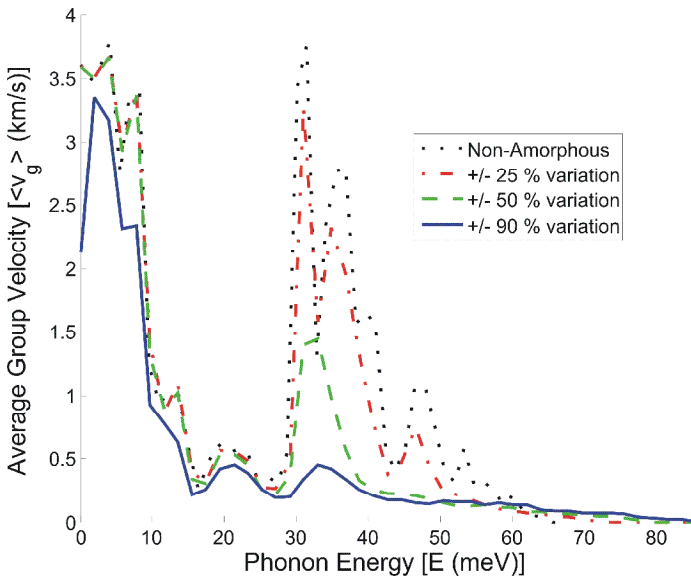


Рис. 4. Средние групповые скорости фононов исследуемых кристаллической Si-нанонити и некристаллических нанонитей с тремя степенями аморфизации ковалентных взаимодействий

Существенно влияние описанного метода аморфизирования наноструктур на средние групповые скорости фононов (рис. 4). Начиная с малых вариаций динамических матриц, нарушаются оптические свойства фононов кристаллической нанонити, с монотонной тенденцией к подавлению скоростей в аморфизированных

структурах. В свою очередь акустические характеристики фононов даже в нанонити с 50 % вариацией силовых параметров взаимодействий обладают идентичными не-аморфизированной нанонити средними групповыми скоростями акустических фононов в длинноволновом приближении. При более сильных нарушениях взаимодействий наблюдается резкий спад соответствующей скорости, таким образом происходит нарушение уже не только дальнего, что отражено на видоизменении оптического диапазона энергетических спектров, но и ближнего порядка взаимодействий в атомарной структуре.

Была рассчитана (рис. 5) решеточная теплопроводность квазиодномерных наноструктур κ_{1D} , выведенная с учетом плотности фононных состояний и имеющая следующий вид [13]:

$$\kappa_{1D} = \frac{1}{2\pi k_B T^2 d_1 d_2} \sum_{\alpha, s} \int_0^{q_{\max}} (E_s^\alpha)^2 \left(\frac{\partial \omega_s^\alpha(q)}{\partial q} \right)^2 \tau_{tot}(\omega_s^\alpha) \frac{\exp\left(\frac{E_s^\alpha(q)}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{E_s^\alpha(q)}{k_B T}\right) - 1\right)^2} dq, \quad (5)$$

где k_B — постоянная Больцмана, d_1 и d_2 — размеры поперечного сечения нанонити, $\tau_{tot}(\omega_s^\alpha)$ — полное время рассеяния фонона, α обозначает поляризацию фононной ветви в нанонити, $E = \hbar\omega$ — энергия фонона, и s обозначает номер фононной ветви. В полном времени рассеяния фононов учтены размерное ограничение исследуемых наноструктур, а также процессы переброса, характеризующие столкновения между квазичастицами, при которых закон сохранения импульса выполняется с точностью до вектора обратной решетки [14].

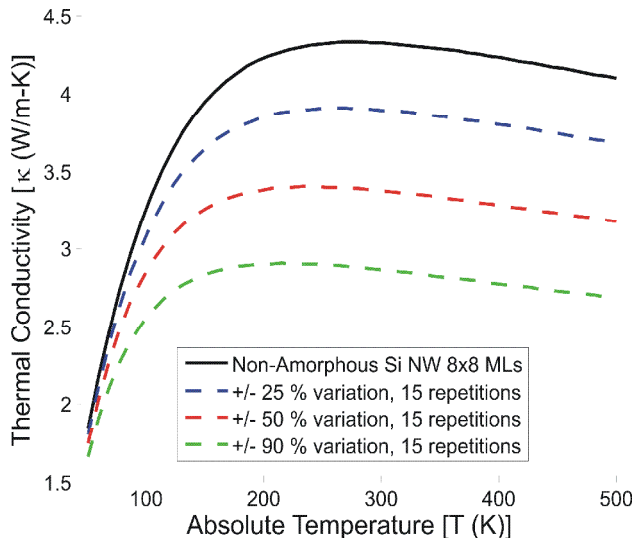


Рис. 5. Решеточные теплопроводности кристаллической кремниевой нанонити 8×8 MLs и нанонити со степенями аморфизации $\pm 25, 50, 90$ % (выборки из 15 расчетов)

Подавление фононного транспорта в исследуемых квазиодномерных наноструктурах вызвано ростом числа малоскоростных квантов колебательного движения атомов: теплопроводность в кремниевой нанонити квадратного поперечного сечения с размером, например, 8×8 монослоев, рассчитанная при комнатной температуре, падает с примерно 4,5 Вт/м·К для нанонити из кристаллического кремния до 2,8 Вт/м·К для аморфной нанонити со случайным разбросом значений параметров межатомных взаимодействий.

Выводы

Существенная перестройка плотностей фононных состояний и эффект сильного падения средних групповых скоростей транспорта фононов в кремниевых аморфных нанонитях объясняются размерным квантованием фононного спектра за счет разупорядочения атомных связей, формирующих квазиодномерные наноструктуры. Управление степенью аморфизирования наносоединений позволяет устанавливать контроль над регулированием модифицирования фононных свойств теоретически рассматриваемых кремниевых аморфных нанонитей с разупорядоченными силами связей. Также отражая фундаментальную теоретико-экспериментальную картину проводимых теоретических исследований, следует отметить, что в проведенных в данной работе исследованиях были получены результаты, находящиеся в согласии с экспериментально определяемыми колебательными плотностями состояний неупорядоченных систем, проявляющие низкочастотный избыток, так называемые бозонные пики. Коэффициент термоэлектрической добротности “figure of merit” $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_{ph} + \kappa_{el})$ содержит в знаменателе решеточную и электронную теплопроводности (κ_{ph} и κ_{el} соответственно), поэтому уменьшение теплопроводности при условии сохранения хороших электропроводящих свойств (электропроводности σ и коэффициента Зеебека S) позволяет повысить ZT в широком диапазоне температур T . Таким образом представленное в работе направление исследований выглядит перспективным с точки зрения теоретического отбора нанометровых структур с подходящими тепловыми и электрическими свойствами для дальнейшего их внедрения в нанотехнологические устройства.

Благодарность

За финансовую поддержку проведенных исследований авторы выражают благодарность научным проектам Республики Молдова 15.817.02.29F и ASM-STCU-5937.

Литература

1. Zorn R. Boson peak in confined disordered systems // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 81. P. 054208-1–054208-10.
2. Schirmacher W., Diezemann G., Ganter C. Harmonic Vibrational Excitations in Disordered Solids and the “Boson Peak” // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 81. P. 136–139.
3. Finkemeier F., von Niessen W. Boson Peak Amorphous silicon: a Numerical Study // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 63. P. 235204-1–235204-6.

4. *Wada H., Kamijoh T.* Thermal Conductivity of Amorphous Silicon // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1996. Vol. 35. P. L648—L650.
5. *Lee Y. H., Biswas R., Soukoulis C. M., Wang C. Z., Chan C. T., Ho K. M.* Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity in amorphous silicon // *Phys. Rev. B.* 1991. Vol. 43. P. 6573–6580.
6. *Inoue A., Hashimoto K.* *Advances in Materials Research: Amorphous and Nanocrystalline Materials.* Berlin: Springer, 2001.
7. *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986.
8. *Бродски М., Карлсон Д., Коннел Дж.* Проблемы прикладной физики: аморфные полупроводники. М.: Мир, 1982.
9. *Liu X., Feldman J. L., Cahill D. G., Crandall R. S., Bernstein N., Photiadis D. M., Mehl M. J., Papaconstantopoulos D. A.* High Thermal Conductivity of a Hydrogenated Amorphous Silicon Film // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102. P. 035901-1–035901-4.
10. *Freeman J. J., Anderson A. C.* Thermal Conductivity of Amorphous Solids // *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 34. P. 5684–5690.
11. *Zallen R.* *The Physics of Amorphous Solids.* New York: Wiley InterScience, 1998.
12. *Camacho D., Niquet Y. M.* Application of Keating's Valence Force Field Model to Non-ideal Wurtzite Materials // *Physica E.* 2010. Vol. 42. P. 1361–1364.
13. *Crismari D. V., Nika D. L.* Thermal Conductivity Reduction in Si/Ge Core/Shell Nanowires // *J. of Nanoelectronics and Optoelectronics.* 2012. № 7(7). P. 701–705.
14. *Nika D. L., Cocemasov A. I., Crismari D. V., Balandin A. A.* Thermal Conductivity Inhibition in Phonon Engineered Core-shell Cross-section Modulated Si/Ge Nanowires // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 102. P. 213109-1–213109-5.